

Gewinnung von Biogas und festen Wertstoffen aus Rückständen der Ethanol-Destillation und pflanzlichen Zuschlagstoffen

W. Baader, K. Wulfert, Th. Michaelsen, R. Kloss, P. Weiland⁺⁺

Wesentliche Bedingungen für die Verwirklichung und für die Wirtschaftlichkeit einer Ethanol-Produktion auf der Basis einheimischer stärke- und zuckerhaltiger Rohstoffe sind neben einem ausreichenden Rohstoffangebot und dem Vorhandensein billiger Prozeßenergie die energie- und umweltneutrale Beseitigung oder möglichst nutzbringende Verwertung der Prozeßabfälle, insbesondere der Schlempe. Je nach Art der zur Ethanolherstellung verwendeten Rohstoffe ergeben sich unterschiedliche Werte für die Gesamtmenge der je Liter Reinalkohol anfallenden Schlempe sowie deren stoffliche Zusammensetzung. Bei der Bereitstellung und Aufbereitung der Rohstoffe fallen weitere Rest- und Abfallstoffe an, deren Beseitigung bzw. Verwertung mit in die Herstellkosten für Ethanol eingehen.

Die am Institut für Technologie der FAL im Rahmen der Voruntersuchungen und der Begleitforschung für das Ethanol-Demonstrationsvorhaben Ahausen-Eversen durchgeführten Untersuchungen dienen der Beschreibung und Dimensionierung der technischen Einrichtungen für die Behandlung der bei der Bioalkoholherstellung anfallenden Reststoffe mit den Verfahrenszielen

- weitgehende Ausschöpfung des Energiepotentials (Gewinnung von Biogas)
- Aufbereitung fester Reststoffe zu Futter oder Dünger
- Reinigung des Abwassers auf Vorflutergüte.

Die Arbeiten befassen sich mit den in Bild 1 hervorgehobenen Verfahrensstufen; bislang waren sie jedoch in erster Linie ausgerichtet auf die

- Dekantierung der Rohschlempe,
- Versäuerung/Methanisierung der Dünnschlempe,
- Konservierung der Dickschlempe.

Daneben lieferten Vorversuche Orientierungsdaten zur Beurteilung der Aussichten für die Biogasgewinnung aus Dickschlempe und Pflanzenstoffen sowie für die aerobe Nachreinigung des Ablaufes der Biogasanlage.

Wesentliche Grundlage zur Verfahrensentwicklung ist die Kenntnis von Menge und Beschaffenheit der zu entsorgenden Abfallstoffe. Für den Hauptabfallstrom, die Schlempe, sind Daten hierfür in Tab. 1 aufgeführt, wobei die untersuchten Kartoffelschlemmen aus verschiedenen Brennereien stammen.

Es zeigte sich, daß die Konzentration der Inhaltsstoffe bei gleichem Rohstoff stark schwanken kann. Die Unterschiede lassen sich auf unterschiedliche Verfahren des Aufschlusses, des Einmischens und der Maischeerwärmung zurückführen.

Dekantierung

Die Biogasgewinnung aus Schlempe ist in konventionellen Biogasanlagen, wie sie aus den kommunalen Kläranlagen oder der Landwirtschaft bekannt sind, infolge der notwendigen großen Fermentervolumina nicht wirtschaftlich lösbar. Die am Markt befindlichen Biogassysteme mit hoher Raum-Zeit-Leistung sind zwar für hochkonzentrierte, aber an suspendierten Feststoffen weitgehend freie Abwässer konzipiert. Um diese

⁺ Vortrag gehalten auf dem Statusseminar "Nachwachsende Rohstoffe" des BML am 26.11.1984 in Bonn

⁺⁺ Institut für Technologie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig.

- 2 -

Systeme einsetzen zu können, muß der suspendierte Feststoff aus der Schlempe entfernt werden.

Mit den in Tabelle 1 aufgeführten Schlemmen (1 bis 6) wurden Dekantierversuche mit Versuchsdekantern technischer Größenordnung (1.000 bis 3.000 l/h Durchsatz) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Die Versuche ergaben, daß sich die verarbeiteten Schlemmen hinsichtlich der Beschaffenheit der Dünnschlempe gut dekantieren lassen. Der bei vertretbaren Durchsatzleistungen des Dekanters erreichte Trockensubstanzgehalt der Dickschlempe lag für Kartoffelschlempe bei 17 % TS und für CCM-Schlempe bei 24 % TS. Die prozentuale Aufteilung der Rohschlempe in Dick- und Dünnschlempe ist abhängig von der Trockensubstanz der Rohschlempe und kann über die Durchsatzleistung und Einstellung des Dekanters variiert werden. Die ermittelten Werte für den Anteil des Dünnschlempestroms auf Rohschlempestrom schwanken zwischen 76 und 91 Gew.-%.

Versäuerung/Methanisierung der Dünnschlempe

In den letzten Jahren hat die Forschung auf dem Gebiet der anaeroben Abwasserreinigung große Fortschritte erzielt. Die Aktivitäten konzentrierten sich auf die Entwicklung leistungsstarker Fermenter für konzentrierte Abwässer mit leicht abbaubaren gelösten Inhaltsstoffen mit dem Ziel, über eine Anreicherung der Biomasse im Reaktor zu kleinen Reaktorvolumina und hohen Abbauraten zu kommen.

Bei der Ethanolanlage Ahausen-Eversen wird hinsichtlich der Verfahrenstechnik und des Rohstoffeinsatzes Neuland betreten. Da die Biogasanlage in der Entsorgung der anfallenden Schlemmen und hinsichtlich der Bereitstellung von Energie für die Ethanolproduktion eine Schlüsselstellung einnimmt, wurde bei der Entwicklung des Entsorgungskonzeptes besonderes Augenmerk auf die Funktionssicherheit gelegt. Um diese von Betriebsbeginn an sicherzustellen, wurden folgende Maßnahmen ergriffen:

- a) Zweistufige Betriebsweise
 - (1. Stufe: Hydrolyse/Versäuerung;
 - 2. Stufe: Methanisierung)

Die als durchmischter Fermenter ausgeführte 1. Stufe bildet gleichzeitig einen Substratpuffer, der die Betriebssicherheit der Methanisierung bei Substratwechsel erhöht, eine gleichmäßige Belastung der Methanstufe gewährleistet und eine Anpassung der Biogasproduktion an den Bedarf (z.B. Wochenendbetrieb) ermöglicht.

- b) Erstellung der Biogasanlage in zwei Ausbausritten

Da die Alkoholanlage im 1. Betriebsjahr noch nicht auf ihre geplante Endkapazität gefahren werden kann, wird die Methanstufe in einem ersten Schritt zunächst für 50 % der Gesamtkapazität nach dem Kontaktverfahren (Anreicherung der Biomasse durch Schlammrückführung) ausgeführt, für das befriedigende Ergebnisse mit ähnlichen Abwässern im großtechnischen Maßstab vorliegen. Der weitere Ausbau der Methanstufe soll dann mit dem Festbettverfahren (Anreicherung der Biomasse durch Fixierung) erfolgen. Dieses läßt aufgrund der Ergebnisse zahlreicher Laboruntersuchungen höhere Leistungswerte erwarten als das Kontaktverfahren, erfordert aber zuvor noch eine auf die Betriebsbedingungen in Ahausen ausgerichtete Erprobung. Diesem Zweck dienen Gärversuche mit Dünnschlempe; weitere Entscheidungshilfen soll eine Pilotanlage liefern, die im Institut für Technologie Anfang 1985 in Betrieb gehen wird.

Die Versäuerungsversuche wurden bei 35°C in durchmischten Kleinfermentern ($V_N < 1$ l) bei nahezu kontinuierlicher Beschickung mit einigen in Tabelle 2 aufgeführten Dünnschlemmen durchgeführt. In Abhängigkeit von der hydraulischen Verweilzeit wurden die Parameter Gasproduktion, Gaszusammensetzung, Säuremuster, Versäuerungsgrad und pH ermittelt.

Es zeigte sich, daß für die Versäuerung von Kartoffelschlempe oberhalb einer kritischen Verweilzeit die Buttersäurebildung in Verbindung mit einer hohen Gas- und Wasserstoffproduktion überwiegt. Die im Zulauf enthaltene Milchsäure wird vollständig abgebaut. Wird diese kritische Verweilzeit unterschritten, geht die Buttersäurebildung zugunsten der Bildung von Essigsäure und Valeriansäure zurück; die im Zulauf enthaltene Milchsäure wird nur noch zu einem geringen Anteil abgebaut. Gleichzeitig verringert sich die spezifische Gas- und Wasserstoffproduktion. Bei der Versäuerung der CCM-Schlempe konnte kein Einfluß der Verweilzeit auf die Stoffwechselvorgänge festgestellt werden. Im Säuremuster treten besonders Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure auf.

Für die nachfolgende Methanisierung ist von besonderer Bedeutung, daß in der Vorversäuerung keine nennenswerten Mengen an schwer methanisierbarer Propionsäure gebildet werden. Ferner konnte festgestellt werden, daß der Versäuerungsgrad für Verweilzeiten von 0,9 bis 2,8 Tagen unabhängig vom Säuremuster für Kartoffeldünnschlempe 70 bis 75 % und für CCM-Schlempe 64 bis 66 % beträgt.

Die Methanisierungsversuche erfolgten bei 35°C in Festbettreaktoren (4 bis 14 l). Als Trägermaterial wurde Blähton (Korndurchmesser 8 bis 16 mm) und senkrecht gespannte PVC-Gewebebahnen (Abstand 2,5 cm) eingesetzt. Zur Bewertung des Abbau- und Methanisierungsverhaltens wurden die Parameter spezifische Gasproduktion, Gaszusammensetzung, CSB und organische Fettsäuren (C2 bis C6) im Zu- und Auslauf sowie der Schlammgehalt bei unterschiedlichen Belastungszuständen ermittelt.

Für CCM- und Kartoffelschlempe ergab die Methanisierung folgende Werte:

CSB-Abbau	95 %
spez. CH ₄ -Produktion	350 bis 370 l CH ₄ /kg (abgeb. CSB)
CH ₄ -Gehalt	58 bis 68 %
H ₂ S-Gehalt	<0,5 %.

Auf die Verhältnisse in Ahausen-Eversen übertragen bedeutet dies, daß für die geplante tägliche Alkoholproduktion von 48.000 l r.A. aus Kartoffeln, bei einem Schlempeanfall von ca. 12 l/l r.A., einem Dünnschlempestrom von maximal 90 %, einer CSB-Konzentration von ca. 38.000 mg O₂/l und einem CSB-Abbau von 85 bis 90 % mit einem Methanstrom von 6.200 m³/d und einer Rest-CSB-Fracht von 3.700 kg O₂/d gerechnet werden kann.

Neben den angeführten Eckdaten konnten an den Reaktoren grundlegende Erkenntnisse über das Verhalten von Festbettreaktoren gesammelt werden. So zeigten die Versuche an den Fermentern mit Blähtonfüllung, daß die Biomasseproduktion und die dichte Packung der Füllkörper eine starke Verschlämmung des Festbettes hervorruft, die im technischen Maßstab einen reinen Auf- oder Abstrombetrieb nicht zuläßt. Einen Ausweg bietet der Einsatz von Füllkörpern mit größeren freien Querschnitten und/oder ein höherer Energieeintrag in Form einer zyklisch arbeitenden Gasrezirkulation. Mit letzterer konnte bis zu einer Raumbelastung von 10 kg CSB_{filtr.}/m³.d ein Abbaugrad in der filtrierte Probe von >90 % erzielt werden. Die Fermenter weisen infolge der Pfropfenströmung und des hohen Biomassegehalts einen ausgeprägten CSB-Gradienten über der Säulenhöhe, hohe Flexibilität gegenüber Belastungsänderungen und eine gute Prozeßstabilität auf.

Die Fermenter mit bahnenförmigem Trägermaterial wurden mit versäuerter Dünnschlempe extrem unterschiedlichen Säuremusters im Aufstrom und Abstrom betrieben. Bei dieser Trägermaterialanordnung traten keine Verschlämmungsprobleme auf. Bis zu einer CSB_{filtr.}-Raumbelastung von etwa 9,0 kg O₂/m³.d war kein Einfluß des Säuremusters im Zulauf auf den Abbaugrad festzustellen. Die Strömungsrichtung hatte keine Auswirkung auf die Reaktorleistung.

Der Betrieb der Fermenter war bis zu einer CSB_{filtr.}-Raumbelastung von 9,5 kg O₂/m³.d bei einem Abbaugrad von 86 % biologisch stabil.

Konservierung von Dickschlempe

Wegen ihres hohen Proteingehaltes ist die Dickschlempe in erster Linie als Futter zu verwerten. Da in der Regel die Verfütterung größerer Mengen wegen der hohen Verderbanfälligkeit in frischem Zustand nicht möglich ist, sind Maßnahmen zur biologischen Stabilisierung erforderlich. Als Alternative zur energieaufwendigen Hochtemperaturtrocknung wurden Möglichkeiten der Niedertemperaturtrocknung untersucht. Hierzu wurde der Trockenmassegehalt der Dickschlempe durch weitere mechanische Entwässerung und durch Beimengung von Zuschlagstoffen (Strohhäcksel, gemahlenes Rückgut, Kalk) auf etwa 40 % angehoben, so daß mechanisch stabile Preßlinge hergestellt werden konnten. Diese lassen sich zu einem Haufwerk von mehreren Metern Höhe aufschütten, das günstige Voraussetzungen für eine Belüftungstrocknung bietet. Die Trocknungsdauer zum Erreichen eines Endfeuchtegehaltes unter 15 %, wie er für eine biologisch stabile Lagerung erforderlich ist, beträgt bei Kaltbelüftung, je nach Temperatur und relativer Feuchte der Außenluft, bis zu 14 Tagen, bei einer Temperaturüberhöhung um 10 K etwa 8 Tage und bei einer Überhöhung um 30 K maximal 2,5 Tage. Die Luftgeschwindigkeit im Trockner lag bei diesen Versuchen bei 0,1 m/s. Um die bei diesen Trocknungsbedingungen begünstigte Schimmelbildung zu verhindern, ist der Einsatz eines Konservierungsmittels unumgänglich. Gute Ergebnisse wurden mit Ca- und Na-Salzen der Propionsäure in Dosen von 0,5 bis 1 % (bezogen auf das Frischgewicht) erzielt. Inwieweit bei der Verwendung von Kalk auf den Zusatz von Konservierungsstoffen verzichtet werden kann, muß in weiteren Versuchen geklärt werden.

Biogasgewinnung aus Dickschlempe

Die hohe Konzentration an organischer Substanz weist die Dickschlempe auch als Substrat für die Biogasgewinnung aus. Versuche in 30 l-Fermentern sollten klären, welche Verfahrenstechnik hierfür zweckmäßigerweise einzusetzen ist. Der erste Ansatz zielte auf die Verwendung eines kontinuierlich beschickten Durchfluß-Reaktors ohne Durchmischung ab, bei welchem ein Teilstrom des Ablaufes zur Beimpfung des Substrates rückgeführt wird.

Bei der Vergärung von Kartoffel-Dickschlempe waren vermutlich hohe NH₄⁺-Konzentrationen (5.000 bis 7.000 mg/l), die zu NH₃-Konzentrationen von über 800 mg/l führten, Ursache für eine starke Hemmung des Prozesses. Es waren nur geringe Raumbelastungen von weniger als 0,12 kg TS/m³.d erreichbar. Weder die auf das Reaktorvolumen bezogene Methanproduktion von maximal 0,05 m³/m³.d noch der Methangehalt des Gases von 48 % genügen den Mindestanforderungen an ein praktisches Verfahren. Ob andere Verfahrenswege zum Ziele führen, wie etwa das Strippen des freien Ammoniaks oder die Hydrolyse/Versäuerung der Dickschlempe mit anschließender Phasentrennung und Methanisierung des Hydrolysats gemeinsam mit der Dünnschlempe, soll in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Biogasgewinnung aus Pflanzenstoffen

Pflanzliches Material fällt als Reststoff bei der Rübenwäsche, als Rückstand bei der Abtrennung der zuckerhaltigen Flüssigkeit, oder auch als zusätzlicher Rohstoff in Form von landwirtschaftlichen Haupt- oder Nebenprodukten an. Seine Eignung als Substrat für die Biogasgewinnung ist erwiesen; allerdings stehen hierfür noch keine technisch ausgereiften und wirtschaftlich arbeitenden Verfahren zur Verfügung. Die bisherigen Entwicklungsarbeiten im Institut für Technologie weisen jedoch bereits auf Möglichkeiten hin, grobzerkleinerte Pflanzenstoffe in einem Durchfluß-Reaktor entweder in einem einstufigen Prozeß zu methanisieren oder sie in diesem lediglich zu hydrolysieren und zu versäuern und nach Abtrennung das Hydrolysat ge-

meinsam mit der Dünnschlempe zu methanisieren.

Konkrete Entscheidungshilfen für die technische Gestaltung dieser Verfahrenslinie werden aus den weiteren Forschungs- und Entwicklungsarbeiten erwartet, die insbesondere auf den Ergebnissen der Laboruntersuchungen im Institut für Grünland- und Futterpflanzenforschung der FAL aufbauen.

Ausblick

Die Analyse der anfallenden Schlempe ergab, daß die Konzentration an organischen Inhaltsstoffen je nach Rohstoff stark schwanken. Dies hat in der Praxis zur Folge, daß die Biogasanlage starken Belastungsschwankungen unterworfen und nur für die Zeit der Kartoffelverarbeitung ausgelastet ist. In der restlichen Zeit kann die organische Fracht und damit die Biogasproduktion bis auf die Hälfte absinken.

Da der Energiebedarf zur Herstellung von Alkohol einen bedeutenden Kostenfaktor darstellt, wäre es wünschenswert, die Biogasproduktion durch Einsatz von anderen Reststoffen auf einem möglichst hohen Niveau zu halten. Für diesen Zweck kommen in erster Linie die Dickschlempe und Reststoffe aus der Landwirtschaft in Betracht. Es ist daher notwendig, folgende Fragen zu untersuchen:

- Grenzen der Belastbarkeit von Festbettreaktor mit suspendierten Feststoffen im Rahmen der mit der Pilotanlage durchzuführenden Versuche,
- Hydrolyse und Versäuerung von Grünpflanzen und Dickschlempe,
- mechanische Abtrennung von nicht hydrolysierten Feststoff- und Hydrolyseprodukten aus dem Gärsubstrat,
- Verwertung und Stabilisierung der nicht hydrolysierten Feststoffe,
- Einfluß der zusätzlich eingebrachten Nährstoff-Frachten (CSB, N, P) auf den Betrieb der Biogasanlage und der nachgeschalteten Kläranlage.

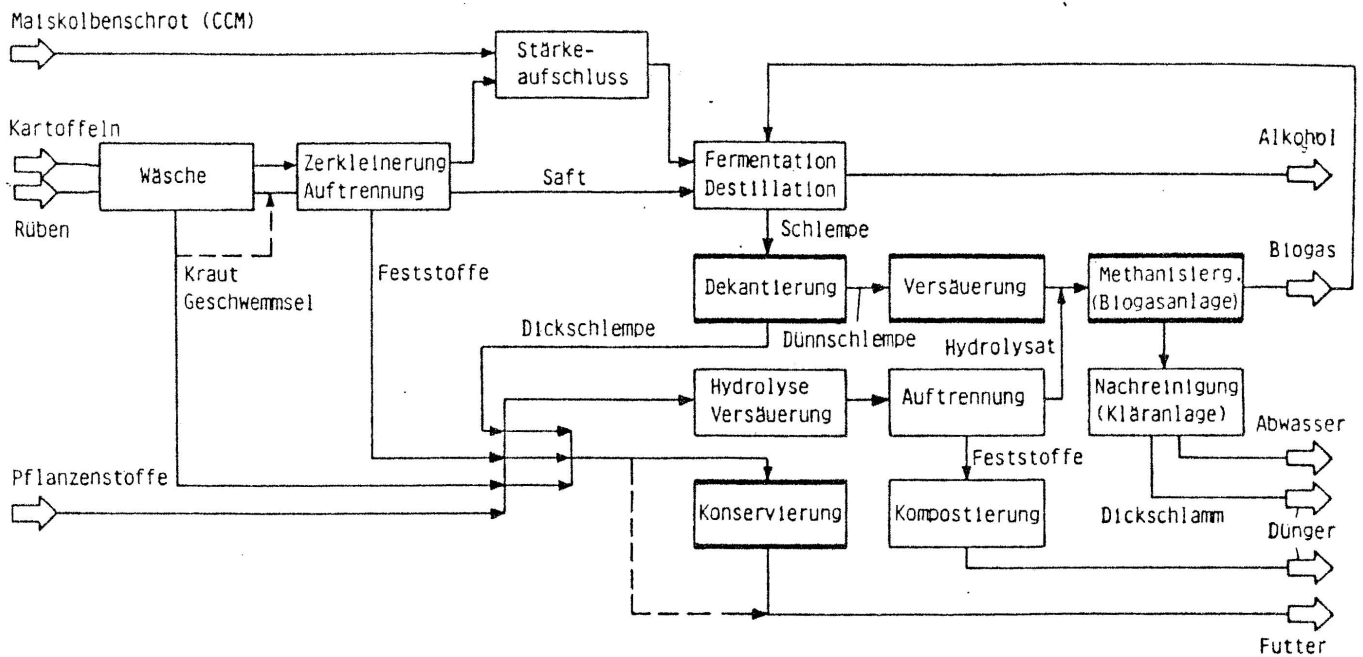


Bild 1: Verfahrensstufen bei der Alkoholgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen

Tabelle 1: Analysendaten für die Rohschlempen

		TS %	OS % an TS	N _{Ges} mg N/l	NH _X mgN/l	P _{Ges} mgP/l	K mg K/l	pH -
Kartoffeln	1	4,6	82,5	2750	150	-	3300	4,2
	2	3,9	80,2	2700	180	270	2800	4,3
	3	5,6	84,3	3100	170	460	4400	4,3
	4	6,7	87,5	-	200	490	4000	4,3
	5	9,5	92,6	2700	-	415	3400	4,2
C C M	6	6,0	94	2900	-	460	800	4,2
	7	7,52	91,2	3400	-	690	1050	4,3
	8	9,0	93,3	2900	-	460	800	4,2
Rü- ben	9	3,6	86	-	17	220	1500	3,9

Tabelle 2: Analysendaten für die Stoffströme bei der Dekantierung

		D ü n n s c h l e m p e							F i l t r a t					Dick- schl.	
		TS	OS	CSB	N _{Ges}	NH _X	P _{Ges}	K	CSB	N _{Ges}	NH _X	P _{Ges}	K	Gew. Ant. %	TS
		%	%	mgO ₂ /l	mgN/l	mgN/l	mgP/l	mgK/l	mgO ₂ /l	mgN/l	mgN/l	mgP/l	mgK/l	%	%
Kartoffeln	1	3,4	78	37.000	1500	150	290	3250	32.000	1400	150	270	3250	9	17
	2	2,2	78	24.000	800	180	190	2800	21.500	650	180	180	2800	13	15
	3	3,7	48	35.000	1050	170	430	4000	34.000	970	170	430	3900	20	13
	4	4,5	82	54.000	1100	210	460	4000	51.000	1000	200	450	3900	19	13 -16
	5	7,4	91	93.000	850		380	3340	92.500	722		375	3460	24	16
C C M	6	2,0	84	21.000		81	360	560	18.700		74	323	520	18	24
	7								47.400	1930		720	1020		
	8								27.000	840		430	910		
Rü- ben	9								22.000		17	207	1500		